

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

G. Inoue et al.
3/5/02 #2
Q68703
1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 5月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-135628

[ST.10/C]:

[JP2001-135628]

出 願 人

Applicant(s):

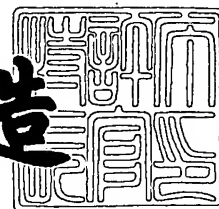
住友化学工業株式会社



2002年 1月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3000074

【書類名】 特許願

【整理番号】 152813

【提出日】 平成13年 5月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 29/80
C07C 69/54
C07C 67/08

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

【氏名】 馬場 勝男

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

【氏名】 井上 剛

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

【氏名】 森藤 崇行

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075557

【弁理士】

【フリガナ】 シバヨウ

【氏名又は名称】 西教 圭一郎

【電話番号】 06-6268-1171

【選任した代理人】

【識別番号】 100072235

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉山 毅至

【選任した代理人】

【識別番号】 100101638

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 峰太郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100100479

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 三喜夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009106

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 -1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタクリル酸エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メチル t - ブチルエーテルを接触分解し、

接触分解によって得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られたメタクロ
レインまたは二段酸化して得られたメタクリル酸と、

接触分解によって得られたメタノールとをエステル化反応させることを特徴と
するメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 (a) メチル t - ブチルエーテルを接触分解して、イソブチレ
ン、メタノール、t - ブチルアルコール、水およびメチル t - ブチルエーテルを
含む生成物を生成させる接触分解工程と、

(b) 前記生成物を、イソブチレンを含む第 1 の低沸点成分と、メタノール、
t - ブチルアルコール、水およびメチル t - ブチルエーテルを含む第 1 の高沸点
成分とに分離するイソブチレン分離工程と、

(c) 前記第 1 の高沸点成分を分留し、メタノールを 9 5 重量%以上含む第 2
の低沸点成分と、メタノール、t - ブチルアルコールおよび水を含む第 2 の高沸
点成分とに分離するメタノール回収工程と、

(d) イソブチレン、t - ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインま
たはイソブチルアルデヒドを接触気相酸化して得られた反応生成物から低沸点物
質を蒸留または拡散によって除去し、得られたメタクリル酸水溶液から炭素数 5
～ 9 の脂肪族鎖状飽和炭化水素を溶媒にしてメタクリル酸を抽出し、抽出液から
溶媒を回収してメタクリル酸を得る酸化抽出工程と、

(e) エステル化触媒を用いて、前記酸化抽出工程で得たメタクリル酸と、前
記メタノール回収工程で得た第 2 の低沸点成分を含むメタノールとを反応させて
エステル化するエステル化工程とを含むことを特徴とする請求項 1 記載のメタク
リル酸エステルの製造方法。

【請求項 3】 前記メタノール回収工程が、前記第 2 の低沸点成分を分留し、
メタノールおよびメチル t - ブチルエーテルを含む第 3 の低沸点成分と、メタノ
ールを 9 9 . 8 重量%以上含む第 3 の高沸点成分とに分離する工程を含み、

前記エステル化工程において、前記メタクリル酸と、前記第3の高沸点成分を含むメタノールとを反応させることを特徴とする請求項2記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項4】 前記メタノール回収工程が、前記第3の高沸点成分を精留し、メタノールを99.9重量%以上含む第4の低沸点成分と、*t*-ブチルアルコールおよび水を含む第4の高沸点成分とに分離する工程を含み、

前記エステル化工程において、前記メタクリル酸と、前記第4の低沸点成分を含むメタノールとを反応させることを特徴とする請求項2記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項5】 (f) イソブチレン、イソブタンまたは*t*-ブチルアルコールを接触気相酸化して得られたメタクロレインを含むガス状反応生成物からメタクリル酸などの高沸点物質を凝縮によって除去し、得られた反応生成物ガスから、下記(1)～(3)のいずれかに記載の成分を含むメタノールを用いてメタクロレインを抽出し、メタクロレインのメタノール溶液を調製する酸化抽出工程と、

(1) メチル*t*-ブチルエーテルを接触分解して得られた生成物を、イソブチレンを含む第1の低沸点成分とメタノール、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを含む第1の高沸点成分とに分離し、ついで前記第1の高沸点成分を分留して得られるメタノールを95重量%以上含む第2の低沸点成分

(2) 前記第2の低沸点成分を分留して得られるメタノールを99.8重量%以上含む第3の高沸点成分

(3) 前記第3の高沸点成分を精留して得られるメタノールを99.9重量%以上含む第4の低沸点成分

(g) 前記メタクロレインのメタノール溶液をエステル化触媒に接触させてエステル化反応を行わせることを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸エステルの製造方法。

【請求項6】 (h) メチル*t*-ブチルエーテルを接触分解して、イソブチレン、メタノール、*t*-ブチルアルコール、水およびメチル*t*-ブチルエーテルを含む生成物を生成させる接触分解手段と、

(i) 前記生成物を、イソブチレンを含む第1の低沸点成分と、メタノール、

t-ブチルアルコール、水およびメチル t-ブチルエーテルを含む第1の高沸点成分とに分離するイソブチレン分離手段と、

(j) 前記第1の高沸点成分を分留し、メタノールを回収するメタノール回収手段と、

(k) イソブチレン、t-ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインまたはイソブチルアルデヒドを接触気相酸化して得られた反応生成物から低沸点物質を蒸留または拡散によって除去し、得られたメタクリル酸水溶液から炭素数5～9の脂肪族鎖状飽和炭化水素を溶媒にしてメタクリル酸を抽出し、抽出液から溶媒を回収してメタクリル酸を得る酸化抽出手段と、

(l) エステル化触媒を用いて、前記酸化抽出工程で得たメタクリル酸と、前記メタノール回収工程で得た第2の低沸点成分、第3の高沸点成分または第4の低沸点成分を含むメタノールとを反応させてエステル化するエステル化手段とを含むことを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸エステルの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタクリル酸メチルの製造方法に関する。さらに詳しくは、メチル t-ブチルエーテルの接触分解反応液から回収したメタノールと、メタクリル酸またはメタクロレインとを反応させるメタクリル酸メチルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタクリル酸メチルは、一般にはメタクリル酸とメタノールを酸触媒の存在下に反応させて合成する。工業的製法においても、このエステル化反応が基本になる。すなわち、メタクリル酸とメタノールとを強酸性陽イオン交換樹脂などのエステル化触媒に接触させて反応させ、反応生成物は蒸留によって反応生成物であるメタクリル酸メチルと水および未反応のメタノールを含む留出分と、未反応のメタクリル酸を主成分とする高沸点成分に分離する。留出分は、冷却して油相と水相に分離し、油相から製品であるメタクリル酸メチルを取り出すとともに、水相からはメタノールを回収してエステル化工程に戻し、メタノールの再利用が行

われている。一方、高沸点成分からはメタクリル酸が回収され、これも再利用される。このように未反応原料については、反応生成物中から回収し、もとの反応系に戻してエステル化原料として再利用することにより、メタクリル酸メチルの製造コストの低減が図られている。

【0003】

しかし、異なる反応系から回収したメタノールをメタクリル酸メチルの製造原料に再利用する場合は、回収メタノール中に含まれる不純物の種類によっては、そのままエステル化原料として使用すると、生成物であるメタクリル酸メチル中に新たな不純物が混入することになる。そのためメタクリル酸メチルを精製して不純物を除去しなければならないが、精製処理工程が増えたり、製品の歩留が悪くなったりして、メタクリル酸メチルの製造コストが高くなる。一方、回収メタノール中の不純物を前もって精製により取り除くことができれば、エステル化原料として使用することも可能であるが、精製に複雑な処理工程を要したり、コストがかかる場合は、エステル化に再利用することはできない。このように回収メタノールが、メタクリル酸メチルの製造にリサイクルできるか否かは、回収メタノールの精製工程や精製に要するコストに依存し、リサイクルできない場合は、最終的には燃焼による熱回収に利用するしかなく、メタノール資源が無駄になることになる。

【0004】

メタクリル酸メチルの他方の製造原料であるメタクリル酸は、イソブチレンの接触気相酸化によって製造される。イソブチレンは、メチル *t*-ブチルエーテルの接触分解によって製造されるが、このときメタノールも生成する。したがって、この生成メタノールを回収してメタクリル酸メチルの製造に再利用することができれば、メチル *t*-ブチルエーテルに由来する資源を全て有効利用できることになる。しかし、メチル *t*-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から回収したメタノールをメタクリル酸メチルの製造へ再利用するという先行技術は存在しない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、メチル *t* - ブチルエーテルの接触分解生成物から回収したメタノールの再利用について検討した結果、簡単な蒸留処理を行うことによってメタクリル酸メチルの製造に再利用できることを見出し、本発明の完成に至った。すなわち本発明は、メチル *t* - ブチルエーテルの接触分解生成物からメタノールを回収し、これを再利用するメタクリル酸メチルの製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、メチル *t* - ブチルエーテルを接触分解し、接触分解によって得られたイソブチレンを、接触気相酸化して得られたメタクロレインまたは二段酸化して得られたメタクリル酸と、接触分解によって得られたメタノールとをエステル化反応させることを特徴とするメタクリル酸エステルの製造方法である。

【 0 0 0 7 】

本発明に従えば、メチル *t* - ブチルエーテルの接触分解で生成するメタノールを回収して、これを再利用し、接触分解で得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られるメタクリル酸またはアクロレインと反応させることによって、メタノール資源を有効利用したメタクリル酸メチルの製造方法を提供することができる。従来、メチル *t* - ブチルエーテルの接触分解反応生成物から回収したメタノールは、メチル *t* - ブチルエーテルの製造以外に再利用するのは困難であったが、本発明によりメタノール資源の有効利用が可能となる。メチル *t* - ブチルエーテルの接触分解およびイソブチレンの接触気相酸化は、いずれも従来公知の方法を用いて行うことができる。

【 0 0 0 8 】

また本発明は、(a) メチル *t* - ブチルエーテルを接触分解して、イソブチレン、メタノール、*t* - ブチルアルコール、水およびメチル *t* - ブチルエーテルを含む生成物を生成させる接触分解工程と、

(b) 前記生成物を、イソブチレンを含む第1の低沸点成分と、メタノール、*t* - ブチルアルコール、水およびメチル *t* - ブチルエーテルを含む第1の高沸点成分とに分離するイソブチレン分離工程と、

(c) 前記第1の高沸点成分を分留し、メタノールを95重量%以上含む第2の低沸点成分と、メタノール、*t*-ブチルアルコールおよび水を含む第2の高沸点成分とに分離するメタノール回収工程と、

(d) イソブチレン、*t*-ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインまたはイソブチルアルデヒドを接触気相酸化して得られた反応生成物から低沸点物質を蒸留または拡散によって除去し、得られたメタクリル酸水溶液から炭素数5～9の脂肪族鎖状飽和炭化水素を溶媒にしてメタクリル酸を抽出し、抽出液から溶媒を回収してメタクリル酸を得る酸化抽出工程と、

(e) エステル化触媒を用いて、前記酸化抽出工程で得たメタクリル酸と、前記メタノール回収工程で得た第2の低沸点成分を含むメタノールとを反応させてエステル化するエステル化工程とを含むことを特徴とする。

【0009】

本発明に従えば、メチル*t*-ブチルエーテルの接触分解反応生成物からイソブチレンを分離した反応液を分留することによって回収したメタノールをエステル化のアルコール原料として再利用することができる。もう一方のエステル化原料であるメタクリル酸は、前記メチル*t*-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から得られるイソブチレン、*t*-ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインまたはイソブチルアルデヒドを接触気相酸化して得られるメタクリル酸を利用する。接触気相酸化は従来公知の方法により行うことができる。ついで、酸や陽イオン交換樹脂などのエステル化触媒を用いて、前記回収メタノールとメタクリル酸とを反応させることによって、収率よくメタクリル酸メチルを製造することができる。

【0010】

また本発明は、前記メタノール回収工程が、前記第2の低沸点成分を分留し、メタノールおよびメチル*t*-ブチルエーテルを含む第3の低沸点成分と、メタノールを99.8重量%以上含む第3の高沸点成分とに分離する工程、またはさらに前記第3の高沸点成分を精留し、メタノールを99.9重量%以上含む第4の低沸点成分と、*t*-ブチルアルコールおよび水を含む第4の高沸点成分とに分離する工程を含み、

前記エステル化工程において、前記メタクリル酸と、前記第3の高沸点成分または第4の低沸点成分を含むメタノールとを反応させることを特徴とする。

【0011】

本発明に従えば、回収メタノールを蒸留によりさらに精製することによって、不純物のきわめて少ないメタクリル酸メチルを製造することができる。また本発明のメタクリル酸エステルの製造方法は、(f) イソブチレン、イソブタンまたはt-ブチルアルコールを接触気相酸化して得られたメタクロレインを含むガス状反応生成物からメタクリル酸などの高沸点物質を凝縮によって除去し、得られた反応生成物ガスから、下記(1)～(3)のいずれかに記載の成分を含むメタノールを用いてメタクロレインを抽出し、メタクロレインのメタノール溶液を調製する酸化抽出工程と、

(1)メチルt-ブチルエーテルを接触分解して得られた生成物を、イソブチレンを含む第1の低沸点成分とメタノール、t-ブチルアルコール、水およびメチルt-ブチルエーテルを含む第1の高沸点成分とに分離し、ついで前記第1の高沸点成分を分留して得られるメタノールを95重量%以上含む第2の低沸点成分

(2)前記第2の低沸点成分を分留して得られるメタノールを99.8重量%以上含む第3の高沸点成分

(3)前記第3の高沸点成分を精留して得られるメタノールを99.9重量%以上含む第4の低沸点成分

(g) 前記メタクロレインのメタノール溶液をエステル化触媒に接触させてエステル化反応を行わせることを特徴とする。

【0012】

本発明に従えば、メチルt-ブチルエーテルの接触分解生成物からの回収メタノールを用いて、エステル化触媒の存在下、メタクロレインと酸化的エステル化反応を行うことによって不純物の少ないメタクリル酸メチルを製造することができる。これにより回収メタノールの有効利用を図ることができる。

【0013】

また本発明は、(h)メチルt-ブチルエーテルを接触分解して、イソブチレン、メタノール、t-ブチルアルコール、水およびメチルt-ブチルエーテルを

含む生成物を生成させる接触分解手段と、

(i) 前記生成物を、イソブチレンを含む第1の低沸点成分と、メタノール、
t - ブチルアルコール、水およびメチル t - ブチルエーテルを含む第1の高沸点
成分とに分離するイソブチレン分離手段と、

(j) 前記第1の高沸点成分を分留し、メタノールを回収するメタノール回収
手段と、

(k) イソブチレン、t - ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインま
たはイソブチルアルデヒドを接触気相酸化して得られた反応生成物から低沸点物
質を蒸留または拡散によって除去し、得られたメタクリル酸水溶液から炭素数 5
～9の脂肪族鎖状飽和炭化水素を溶媒にしてメタクリル酸を抽出し、抽出液から
溶媒を回収してメタクリル酸を得る酸化抽出手段と、

(l) エステル化触媒を用いて、前記酸化抽出工程で得たメタクリル酸と、前
記メタノール回収工程で得た第2の低沸点成分、第3の高沸点成分または第4の
低沸点成分を含むメタノールとを反応させてエステル化するエステル化手段とを
含むことを特徴とするメタクリル酸エステルの製造装置である。

【0014】

本発明に従えば、メチル t - ブチルエーテルの接触分解で生成するメタノール
を回収し、再利用してメタクリル酸メチルを製造する製造装置を提供することが
できる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態によるメタクリル酸メチルの製造方法は、メチル t - ブチ
ルエーテルの接触分解において生成するメタノールを回収し、エステル化の原料
として再利用することを特徴とする。メチル t - ブチルエーテルの接触分解は、
純度の高いイソブチレンを得る目的で行われるものであるが、その接触分解反応
生成物中には、メタノール、イソブチレン、t - ブチルアルコール、水および未
反応のメチル t - ブチルエーテルなどが含まれている。したがって、反応生成物
中からメタノールを回収し、エステル化の原料として使用するためには、まずイ
ソブチレンを分離し、残った反応液についてメタノールの分離・回収を行う。

【 0 0 1 6 】

以下、図面に従ってメタノールの回収工程を説明する。図 1 は、メチル *t* - ブチルエーテルの接触分解反応生成物からメタノールを回収する工程を示すフロー図である。メチル *t* - ブチルエーテル供給ライン 1 1 より供給されたメチル *t* - ブチルエーテルを接触分解工程 1 で分解することにより得られた反応生成物は、接触分解反応生成物供給ライン 1 2 よりイソブチレン分離工程 2 へ供給され、第 1 の低沸点（軽質）成分であるイソブチレンと、メタノール、*t* - ブチルアルコール、水およびメチル *t* - ブチルエーテルを含む第 1 の高沸点（重質）成分に分離される。イソブチレンは、精製イソブチレン取出しライン 1 3 から得られる。第 1 の高沸点（重質）成分は、第 1 高沸点成分供給ライン 1 4 よりメタノール回収塔 3 へ供給し、蒸留することによって、メタノールおよびメチル *t* - ブチルエーテルを含む第 2 の低沸点（軽質）成分と、メタノール、*t* - ブチルアルコールおよび水を含む第 2 の高沸点（重質）成分とに分離する。第 2 の低沸点（軽質）成分は、メタノールを 9 5 重量%以上含んでおり、メチル *t* - ブチルエーテルが混入しているが、エステル化後にメタクリル酸メチルと蒸留等によって分離することができるので、第 2 の低沸点（軽質）成分は、そのままエステル化原料として使用することができる。

【 0 0 1 7 】

さらに不純物の少ないメタクリル酸メチルを製造する場合は、第 2 の低沸点（軽質）成分を精製し、メチル *t* - ブチルエーテルを除去するのが望ましい。精製は、第 2 低沸点成分供給ライン 1 5 より第 2 の低沸点（軽質）成分をメタノール精製蒸留塔 4 に供給し、蒸留することによって、メタノールならびにメチル *t* - ブチルエーテルを含む第 3 の低沸点（軽質）成分およびメタノールを 9 9 . 8 重量%以上含む第 3 の高沸点（重質）成分に分離する。エステル化原料としては、第 3 の高沸点（重質）成分を使用する。第 2 の低沸点（軽質）成分の除去は、第 2 低沸点成分拔出しライン 1 5 a から行われる。第 2 の高沸点（重質）成分の除去は、第 2 高沸点成分拔出しライン 1 6 から行われる。

【 0 0 1 8 】

なお、第 3 の高沸点（重質）成分中には微量の *t* - ブチルアルコールおよび水

が混入している。これを完全に取り除くためには、第 3 の高沸点（重質）成分を第 3 高沸点成分供給ライン 1 7 よりメタノール精製蒸留塔 5 に供給し、精留する。第 3 の低沸点（軽質）成分は、第 3 低沸点成分拔出しライン 1 8 から除去される。第 3 の高沸点（重質）成分は、第 3 高沸点成分拔出しライン 1 7 a から取出すこともできる。これによりメタノールを 9 9 . 9 重量%以上含む第 4 の低沸点（軽質）成分および *t* - ブチルアルコールならびに水を含む第 4 の高沸点（重質）成分に分離することができる。第 4 の低沸点（軽質）成分および第 4 の高沸点（重質）成分は、第 4 低沸点成分および第 4 高沸点成分拔出しライン 1 9 , 2 0 からそれぞれ取出される。エステル化原料として第 4 の低沸点（軽質）成分を使用することにより極めて不純物の少ないメタクリル酸メチルを製造することができる。

【 0 0 1 9 】

もう一方のメタクリル酸メチルの製造原料であるメタクロレインは、イソブチレン分離工程から得られたイソブチレンや *t* - ブチルアルコールまたはイソブタンを原料に用いて、公知の方法により接触気相酸化することによって得られる。

【 0 0 2 0 】

メタクリル酸も同様に、イソブチレンや *t* - ブチルアルコール、イソブタン、メタクロレインまたはイソブチルアルデヒドの接触気相酸化によって得られる。すなわち、接触気相酸化で得られた反応ガスを水で捕集し、蒸留または放散によって低沸点物質を除去した後、得られた水溶液から炭素数 5 ~ 9 の脂肪族鎖状飽和炭化水素を溶媒にして抽出し、次いで抽出液の溶媒を留去することによって不純物の少ないメタクリル酸を得ることができる。抽出液から留去した溶媒は、回収し、抽出溶媒として再利用される。

【 0 0 2 1 】

本発明の実施形態において、メタクリル酸と前記回収メタノールを反応させるエステル化触媒としては、多孔性の強酸性陽イオン交換樹脂を使用する。多孔性の強酸性陽イオン交換樹脂としては、たとえば、DUOLITE C-26CH（住友化学社製）などが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

エステル化反応は、懸濁床または固定床形式で、液相において70～120℃の温度条件下に行う。なお、このとき反応液中に重合禁止剤を添加してもよい。添加する重合禁止剤としては公知のものが使用でき、たとえばハイドロキノン、フェノチアジンおよびメトキノンなどを挙げることができる。

【0023】

エステル化反応で得られた生成物は、常法に従い蒸留によって精製する。すなわち蒸留によって、反応により生成したメタクリル酸メチルと水および未反応のメタノールを含む留出液と、未反応のメタクリル酸を主成分とする高沸点成分に分離する。留出液は、冷却して油相と水相に分離し、油相はさらに蒸留精製してメタクリル酸メチルを得る。水相は、蒸留してメタノールを回収し、エステル化工程に還流し再利用する。一方、前記高沸点成分は、そのままエステル化工程に還流し再利用してもよいが、蒸留することによってメタクリル酸を回収し、エステル化工程に還流するのが好ましい。

【0024】

以下、回収メタノールの精製試験例および実施例により本発明を詳細に説明する。

【0025】

(試験例1)

メチル *t*-ブチルエーテルの接触分解生成物から得られる前述の第2の低沸点成分のモデル液を用いて回収メタノールの精製試験を行った。すなわち、ガラス製蒸留装置を使用し、粗メタノールの分離蒸留を行った。蒸留塔は、直径30 mm ϕ のガラス製円筒カラムに、直径3 mm ϕ のデイクソンパッキンを高さ120 cmまで充填したものを用了 (理論段数2.3段)。蒸留塔底部には2 Lのガラス製フラスコを、塔頂には水冷式コンデンサーをそれぞれ接続し、蒸留により不純物であるメチル *t*-ブチルエーテルの留去を行った。

【0026】

運転圧力は大気圧とし、蒸留塔の加熱はオイルバスを使用して、底部のフラスコを加熱することで行った。原料液は、不純物としてメチル *t*-ブチルエーテル0.9重量%、*t*-ブチルアルコール0.09重量%、その他数%のイナート分

および若干量の水を含む 9 8 重量%メタノール溶液を使用し、毎時 1 2 0 0 g の割合で供給した。塔頂コンデンサーで凝縮させた留出液は、毎時 6 g の割合で一部を抜き出し、残りの留出液を全量蒸留塔へ還流させた。またコンデンサーで凝集しないイナート分は、毎時 2 9 g の割合でベントガスとして系外へ放出させた。缶液は毎時 1 1 6 5 g の割合でフラスコから抜き出しを行い、塔底には空気を毎時 3 0 0 m l の割合で供給した。缶から抜き出した液中のメチル t - ブチルエーテルが 2 p p m 以下、t - ブチルアルコールが 0 . 0 9 重量%となったとき、塔頂温度は 6 2 . 5 ℃、缶液温度は 6 6 . 5 ℃、缶抜きし液中のメタノール濃度が 9 9 . 8 重量%であった。

【 0 0 2 7 】

(試験例 2)

試験例 1 で用いたものと同様のガラス製蒸留装置を使用し、蒸留塔には直径 3 m m φ のデイクソンパッキンを高さ 1 5 0 c m まで充填 (理論段数 2 7 段) し、メタノールを留出させて精製を行った。原料液は、前述の第 3 の高沸点成分のモデル液として試験例 1 で得られた缶抜きし液を使用し、毎時 3 2 5 g の割合で供給した。留出液の抜きし量は毎時 3 1 8 . 5 g とし、残りの留出液は蒸留塔に還流させた。缶液の抜きし量は毎時 6 . 5 g とし、塔底からの空気の供給量は試験例 1 と同量とした。留出液中のメチル t - ブチルエーテルが 2 p p m 以下、t - ブチルアルコールが 3 p p m となったとき、塔頂温度は 6 4 . 5 ℃、缶液温度は 6 8 . 5 ℃、留出液中のメタノール濃度は 9 9 . 9 重量%であった。

【 0 0 2 8 】

(実施例 1)

試験例 2 で得られたメタノールを用いてメタクリル酸試薬とエステル化反応を行い、メタクリル酸メチルの製造を行った。エステル化反応は、エステル化触媒としてイオン交換樹脂 D U O L I T E (住友化学工業株式会社製) を充填した内径 2 4 m m φ 、高さ 5 0 0 m m の S U S 3 0 4 製固定床反応器を用いて行った。試験例 2 で得られたメタノール 2 0 重量%、メタクリル酸 8 0 重量%からなる反応液を、8 0 ℃ に保った固定床反応器の下部から、2 4 5 K P a の加圧下で連続的に通液してエステル化反応を行った。反応精製物は、常法に従って蒸留により

精製し、メタクリル酸メチルを得た。メタクリル酸のメタクリル酸メチルへの転化率は、47～8%であった。

【0029】

(比較例1)

試薬特級メタノールを用いた以外は、実施例1と同様にして行った。メタクリル酸のメタクリル酸メチルへの転化率は、47～8%であった。

【0030】

実施例1および比較例1で得られたメタクリル酸メチル中の不純物を、ガスクロマトグラフ法で分析した結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

不純物	イソブチレン(%)	t-ブチルアルコール(%)	メチルト-ブチルエーテル(%)	メチルス-ブチルエーテル(%)
実施例1	<0.0001	<0.0002	<0.0002	<0.0002
比較例1	<0.0001	<0.0002	<0.0002	<0.0002

【0032】

表1より、メチルト-ブチルエーテルの接触分解反応生成物から回収したメタノールを精製してエステル化原料として用いても、比較例1の純度の高い試薬メタノールを用いた場合と同様、不純物の少ないメタクリル酸メチルが得られることが判った。

【0033】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、メチルト-ブチルエーテルを接触分解して得られる反応生成物から回収したメタノールを用い、同様にメチルト-ブチルエーテルの接触分解で得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られるメタクリル酸またはアクロレインとエステル化反応させることによってメタクリル酸メチルを製造する製造方法を提供することができる。これによりメタノール資源の有効利用が図られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

メチル t - ブチルエーテルの接触分解反応生成物からメタノールを回収する工程を示すフロー図である。

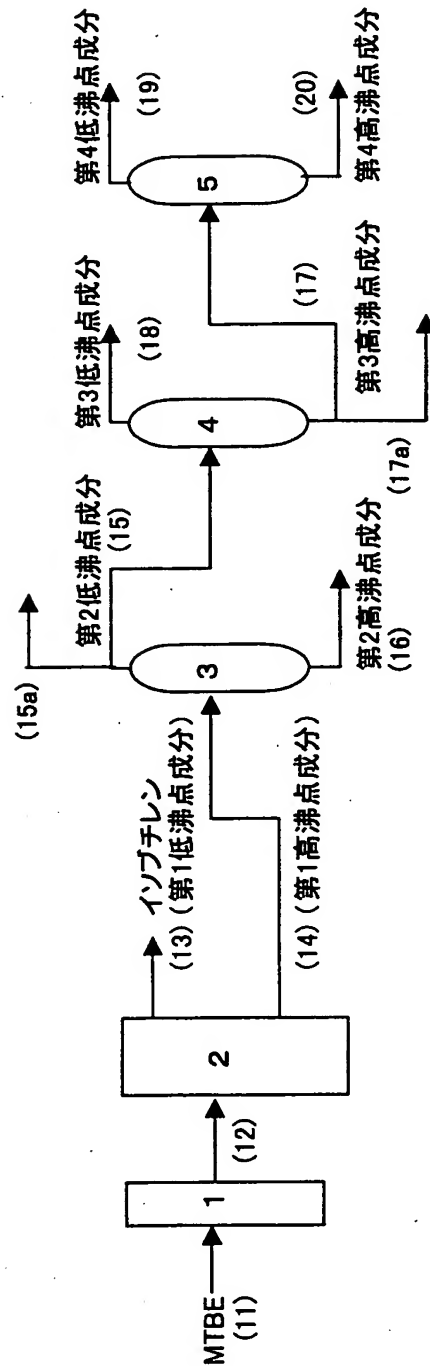
【符号の説明】

- 1 接触分解工程
- 2 イソブチレン分離工程
- 3 メタノール回収塔
- 4, 5 メタノール精製蒸留塔
- 11 メチル t - ブチルエーテル供給ライン
- 12 接触分解反応生成物供給ライン
- 13 精製イソブチレン取出しライン
- 14 第1高沸点成分供給ライン
- 15 第2低沸点成分供給ライン
- 15a 第2低沸点成分拔出しライン
- 16 第2高沸点成分拔出しライン
- 17 第3高沸点成分供給ライン
- 17a 第3高沸点成分拔出しライン
- 18 第3低沸点成分拔出しライン
- 19 第4低沸点成分拔出しライン
- 20 第4高沸点成分拔出しライン

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メチル t - ブチルエーテルの接触分解生成物からメタノールを回収し、これを再利用するメタクリル酸メチルの製造方法を提供する。

【解決手段】 メチル t - ブチルエーテルの接触分解反応液からイソブチレンを留去して得られた反応液から、蒸留によって回収したメタノールと、接触分解によって得られたイソブチレンを接触気相酸化して得られるメタクロレインまたはメタクリル酸とを、エステル化触媒の存在下反応させてメタクリル酸メチルを製造する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社